

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07295222 A**(43) Date of publication of application: **10.11.95**

(51) Int. Cl. **G03F 7/039**
G03F 7/004
G03F 7/004
H01L 21/027

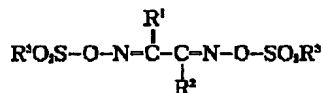
(21) Application number: **06110324**(22) Date of filing: **26.04.94**(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE ATSUSHI**
YAGIHASHI FUJIO
OOKAYA SUKEKO

(54) RESIST MATERIAL**(57) Abstract:**

PURPOSE: To obtain a resist material having high thermal stability as well as high sensitivity to radiation such as high energy UV, electron beams or X-rays, almost independent of alkaline impurities and capable of using various high molecular compds. and additives.

CONSTITUTION: This resist material contains a glyoxime deriv. represented by the formula as a photo-acid initiator. In the formula, each of R^1 and R^2 is alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl, R^1 and R^2 may bond to each other to form a cyclic structure and R^3 is alkyl, cycloalkyl, aryl or heteroaryl.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2906999号

(45)発行日 平成11年(1999)6月21日

(24)登録日 平成11年(1999)4月2日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004
	5 0 1	5 0 3 A
7/039	6 0 1	5 0 1
H 0 1 L 21/027		7/039
		6 0 1
		H 0 1 L 21/30
		5 0 2 R

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-110324
 (22)出願日 平成6年(1994)4月26日
 (65)公開番号 特開平7-295222
 (43)公開日 平成7年(1995)11月10日
 審査請求日 平成9年(1997)12月17日

(73)特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (72)発明者 渡辺 淳
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 信越化学工業株式会社 コーポレートリサーチセンター内
 (72)発明者 八木橋 不二夫
 神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号 信越化学工業株式会社 コーポレートリサーチセンター内
 (74)代理人 弁理士 小島 隆司
 審査官 前田 佳与子

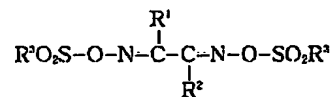
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト材料

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体を光酸発生剤として含有することを特徴とする*



(但し、式中R¹、R²はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、又はR¹とR²とは互いに結合して環状構造を形成する。R³はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

【請求項2】 (A)請求項1記載のグリオキシム誘導体、(B)水性アルカリ性に不溶性であるが、酸によりアルカリ可溶性となる高分子化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

2

*レジスト材料。

【化1】

... (1)

【請求項3】 (A)請求項1記載のグリオキシム誘導体、(B)水性アルカリ性溶液に可溶性又は酸により可溶性となる高分子化合物、(C)酸によって開裂できる少なくとも1個のC-O-C結合又はC-O-Si結合を有し、(B)成分の高分子化合物の水性アルカリ性溶液に対する溶解を阻止する能力を有し、酸による開裂によりこの阻止能を失う化合物を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高エネルギー紫外線、電子ビーム、X線等の放射線に対し高感度で、熱安定性が高い上、環境からのアルカリ性不純物によって影響を受け難い半導体微細加工用として好適なレジスト材料に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体の微細加工を行う上でレジスト材料を使用することは、既に一般的な技術となっている。現在では、その加工精度として0.3μm以下の画像を得るため、高エネルギー紫外線、電子ビーム、X線等の短波長の放射線の使用が検討されており、これに使用できるレジスト材料の開発が要求されるようになってきている。

【0003】これらの放射線を使用し、高感度、高解像度のレジスト材料を得るための一つの方法として、いわゆる化学増幅型レジスト材料が提案され(H. Ito, Polym. Eng. Sci., 23巻, 1023頁(1983年))、注目されている。

【0004】この化学増幅型レジスト材料は、ポジ型においては2成分系と3成分系とがあり、2成分系の構成成分として、放射線を照射したときに分解し、強酸を発生する化合物、この酸によってアルカリ可溶性となる高分子化合物を含有するもの(特開平2-209977号公報等)、3成分系の構成成分として、放射線により強酸を発生する化合物、アルカリ可溶性高分子化合物、及びこの高分子化合物のアルカリ溶解を阻止し、かつ酸により分解してこの溶解阻止能を失う溶解阻止剤を含有するもの(特開平2-245756号公報等)が提案されている。

【0005】これらの化学増幅型レジスト材料の解像メカニズムは、ポジ型の場合も放射線の照射により発生する微量の酸を触媒として高分子化合物の現像液に対する溶解性変化を利用してポジ像を解像するものである。このためアルカリ性の不純物に対して極めて鋭敏な解像性変化を起こす。特に、環境条件からのアルカリ性不純物の表面からの侵入が問題で、放射線照射後にアルカリ性物質が系に侵入すると、現像までの時間経過によりアルカリ性物質が系内に広がり、触媒の酸が中和されて触媒能を失い、酸が中和された部分の高分子化合物の溶解性変化が妨害され、ポジ型では表層付近に現像液に不溶性*

*の膜を形成してしまい、その結果設計とは異なる寸法のパターンが形成されてしまうという問題がある。この解像性変化、寸法変動を防止するためレジスト膜の上に更に保護膜を形成する方法も採用されているが、工程が増える等の問題から好ましい方法とはいえない。

【0006】このようなアルカリ性不純物の侵入に対し、窒素原子を含有する酸発生剤を使用することによって、アルカリ性不純物の侵入が遅くなり、照射後の時間経過による寸法変動が小さいことが報告されている(特開平5-204159号公報)。酸発生剤が窒素原子を含有することによるこの効果は、強酸弱塩基の緩衝作用により酸による反応を妨害せず、かつ塩基性不純物の拡散を阻止するためと考えられる。

【0007】しかしながら、本発明者が上記公報で報告されている窒素原子含有酸発生剤を実際に使用した結果、使用する高分子化合物や添加剤の種類により必ずしも十分な感度が得られないことが判明し、使用できる高分子化合物や添加剤が限られてしまうことが判明した。

【0008】また、レジスト膜は光照射後にベークされるため、加熱に対して不安定であると、ベークによりレジスト膜が分解し、レジスト膜としての機能が損われてしまうことから、少なくとも150℃程度の温度で分解しないことが要求される。

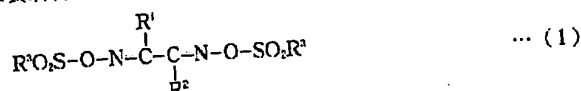
【0009】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高エネルギー紫外線、電子ビーム、X線等の放射線に対し高感度であると共に、熱安定性が高く、しかもアルカリ性不純物によって影響を受け難い上、広い範囲の高分子化合物や添加剤が使用できるレジスト材料を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体を光酸発生剤として用いることが有効であり、この化合物を光酸発生剤として含有するレジスト材料は、高エネルギー紫外線、電子ビーム、X線等の放射線に対し高感度であると共に、熱安定性が高く、しかもアルカリ性不純物によって影響を受け難い上、広い範囲の高分子化合物や添加剤が使用できることを知見した。

【0011】

【化2】



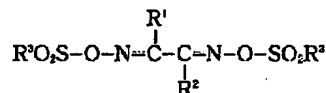
(但し、式中R¹、R²はそれぞれ独立してアルキル基、シクロアルキル基、アリール基もしくはヘテロアリール基を表し、又はR¹とR²とは互いに結合して環状構造を形成する。R³はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

【0012】即ち、本発明者らは、ケトン誘導体より極

めて容易に得られるオキシム誘導体のうち、オキシムスルホン酸エステルが放射線の照射により分解して酸を発生し、かつこの反応が高感度で起こることを見出した。そこで、まずポジ型レジスト材料を調製して解像テストを行ったところ、例えばアセトンより得たオキシム誘導体の場合、照射後の加熱が90℃程度であっても、

未露光部がかなり現像液に溶解してしまうことが判明した。この原因は、分解点の測定により、当該オキシム誘導体が部分的な熱分解を起こし、熱的に酸が発生してしまうことによるものであることと推定された。

【0013】そこで、オキシム類のスルホン酸エステルを調製し、それらのうちの熱安定性の高いものの探索を行った。その結果、ジアルキルオキシム類及びジアリールオキシム類より合成したスルホン酸エステル類は、ジアリールオキシム類の場合には明確な分解点を示さないが、いずれも150℃以下の分解点を観測し、酸発生剤として不適であるのに対し、 α -グリオキシム類より合成したスルホン酸エステル誘導体は、アリール置換のものでは明確な分解点を示さないが、少なくとも170℃までは分解を示さず、またアルキル置換のものでは200℃以上の分解点を示すこと、しかも放射線に対して極めて良好な感度を有すること、ポジ型、ネガ型いずれにも適用でき、広い種類の高分子化合物や添加剤に対して触媒作用を有すること、窒素原子を含有するので、アルカリ性不純物に対して抵抗性を有し、容易に触媒作用を失わず、レジスト材料の酸発生剤として極めて有用であ



【0018】この式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立してメチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~20、特に1~12のアルキル基、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の炭素数3~7、特に5~7のシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6~18、特に6~14のアリール基、又は酸素原子、窒素原子、イオウ原子等を有する炭素数3~20、特に3~12のヘテロアリール基である。又は、 R^1 と R^2 は互いに結合して環状構造を構成していてもよい。この場合、 R^1 と R^2 の合計の炭素数は2~5程度がよい。

【0019】また、 R^3 は上記 R^1 、 R^2 と同様のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基である。

【0020】具体的に上記式(1)で示されるグリオキシム誘導体の代表例を、その分解点と共に下記に示した。なお、比較のためにオキシムの誘導体とその分解点も示した。

<グリオキシム誘導体の種類>

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム：分解点：205℃

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム：分解点：180℃(不明瞭)

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)- α -シクロヘキサングリオキシム：分解点：213℃

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-2,3-ブタンジオングリオキシム：分解点：184℃

ビス-O-(p-トルエンスルホニル)-1-メチル-

*ることを見いだした。

【0014】なお、グリオキシム構造を持つビス-O-スルホニルオキシムは、向神経系薬(Remers, W. Aら, USP3497554(1970))、あるいは酸素漂白剤の添加物として報告(Finley, J. Hら, USP4164395(1979))されている化合物であるが、光に対する感受性については全く議論されていなかったものである。本発明者らは、それらの化合物の熱安定性及び感放射線性を検討した結果、初めて上記知見を得たものである。

【0015】従って、本発明は、上記一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体を光酸発生剤として含有することを特徴とするレジスト材料を提供する。

【0016】以下、本発明について更に詳しく説明すると、本発明のレジスト材料は、上述したように光酸発生剤として下記一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体を含有するものである。

【0017】

【化3】

... (1)

3, 4-ペンタンジオングリオキシム：

分解点：211℃

ビス-O-(n-ブチルスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム：分解点：189℃

ビス-O-(n-ブチルスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム：分解点：174℃(不明瞭)

<オキシム誘導体>

O-(p-トルエンスルホニル)-ベンゾフェノンオキシム：分解点：100℃(不明瞭)

O-(p-トルエンスルホニル)-アセトンオキシム：分解点：133℃

これから、スルホニル- α -グリオキシム類の熱安定性が良好であると共に、この熱安定性がオキシム側の置換基、及びスルホニル側の置換基に依存しないことが認められる。

【0021】この一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体の合成方法は、前出の文献(Remers, W. Aら, USP3497554(1970))に詳しく記載されているが、具体的には α -ジケトンより α -グリオキシムを経由して容易に合成することができる。

【0022】本発明のレジスト材料は、上記式(1)のグリオキシム誘導体を光酸発生剤として含有する。レジスト材料の他の成分は、その種類に応じた公知の成分が用いられる。また、レジスト材料の使用法も、その種類に応じた通常の使用法が採用され、公知のポジ型レジスト材料と同様の方法で用いることができる。

【0023】本発明のレジスト材料は、このように他の

成分を選択することにより、ポジ型として使用することができ、これを更に詳述すると、ポジ型は2成分系又は3成分系として調製することができる。2成分系レジスト材料は、(A)一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体(酸発生剤)、及び(B)水性アルカリ性に不溶性であるが、酸によりアルカリ可溶性となる高分子化合物の2成分を含有し、これらの成分を溶剤で溶かした形態で構成される。この場合の高分子化合物としては、酸を触媒としてアルカリ可溶性となるものであれば特に制限されないが、例えば、ターシャリーブトキシ基、ターシャリーブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基等の酸により脱離することのできる保護基で保護あるいは部分保護したポリヒドロキシステレン、及びそのコポリマー、ポリ無水マレイン酸を含有するコポリマー等を例示することができ、重合法としてはラジカル重合、リビング重合等で得ることができる。このポジ型2成分系レジストにおける一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体の配合量は、(B)成分の高分子化合物100部(重量部、以下同様)に対して0.1~50部、好ましくは1~20部の範囲とすることができる。

【0024】これらの成分を溶解する溶媒としては、例えば1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、エチルセルソルブアセテートを挙げることができる。

【0025】また、ポジ型3成分系レジスト材料としては、(A)上記一般式(1)で示されるグリオキシム誘導体、(B)水性アルカリ性溶液に可溶性又は酸により可溶性となる高分子化合物、(C)酸によって開裂できる少なくとも1個のC-O-C結合又はC-O-Si結合を有し、(B)成分の高分子化合物の水性アルカリ性溶液に対する溶解を阻止する能力を有し、酸による開裂によりこの阻止能を失う化合物(溶解阻止剤)の3成分を含有し、これらの成分を溶剤に溶解した構成とすることができる。

【0026】この場合、(B)成分の高分子化合物は、酸触媒で高分子化合物自体あるいは溶解阻止剤が反応して水溶性となるものであればよく、特に制限されないが、例えばターシャリーブトキシ基、ターシャリーブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基等の酸により脱離することのできる保護基で保護あるいは部分保護したポリヒドロキシステレン、あるいは保護していないポリヒドロキシステレン、及びそのコポリマー、ポリ無水マレイン酸を含有するコポリマー等を例示することができ、重合法としてはラジカル重合、リビング重合等で得ることができる。

【0027】また、(C)成分の溶解阻止剤は、上記(B)成分の高分子化合物と混合することにより高分子化合物のアルカリ溶液に対する溶解性を下げ、かつ

(A)成分から発生する酸によって開裂できる少なくとも1個のC-O-C結合又はC-O-Si結合を有し、酸と反応することにより(B)成分の高分子化合物のアルカリ溶解阻止能を失い、あるいは溶解性を上げることができる化合物であればいずれも使用することができるが、具体的にはターシャリーブトキシ基、ターシャリーブトキシカルボニルオキシ基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基等の酸により脱離することのできる保護基で保護したフェノール誘導体又はカルボン酸誘導体を例示することができる。

【0028】ポジ型3成分系レジスト材料における上記(A)~(C)成分の配合量は、(B)成分100部に對し、(A)成分を0.1~30部、好ましくは1~20部、(C)成分を5~50部、好ましくは10~30部の範囲とすることがよい。

【0029】ポジ型3成分系レジスト材料には、これらの成分の他に必要に応じて界面活性剤を加えることもできる。また、溶剤としては、2成分系で例示したものを挙げることができる。

【0030】

【実施例】以下、合成例、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0031】【合成例1】ベンジル21g(0.1mol)をエタノール100mlに溶解し、炭酸カリウム27.6g(0.2mol)を懸濁させた。これにヒドロキシルアミン塩酸塩13.9g(0.2mol)の水溶液50mlをゆっくり加え、室温で1時間攪拌した。更に、これを4時間還流した後、溶媒を減圧濃縮し、水を加えて α -ジフェニルグリオキシム20.4gを結晶として得た。これを水洗した後、デシケーターで乾燥した。

【0032】乾燥させた α -ジフェニルグリオキシム12g(0.05mol)をピリジン50gに溶解し、氷浴で5℃に冷却した。これにp-トルエンスルホン酸塩化物22.8g(0.12mol)をゆっくりと加え、そのままの温度で4時間攪拌した。次に、反応液に水100mlを加えて30分間攪拌し、析出した結晶を濾過回収した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒クロロホルム)で精製し、融点94℃、分解点185℃(不明瞭)のビス-O-(p-トルエンスルホンル)- α -ジフェニルグリオキシム10.9gを無色結晶として得た。

【0033】【合成例2】 α -ジメチルグリオキシム5.8g(0.05mol)をピリジン50gに溶解し、氷浴で5℃に冷却した。これにp-トルエンスルホン酸塩化物22.8g(0.12mol)をゆっくりと加え、そのままの温度で4時間攪拌した。次に、反応液に水100mlを加えて30分間攪拌し、析出した結晶を濾過回収した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出溶媒クロロホルム)で精製し、分解点205

10

20

30

40

50

10

*た結晶を濾過回収した。この結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（溶出溶媒クロロホルム）で精製し、融点126℃、分解点174℃（不明瞭）のビス- α -(*n*-ブチルスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム10.9gを無色結晶として得た。

【0035】【実施例1】以下の組成からなるポジ型レジスト溶液を調製した。

30%テトラヒドロピラニル基保護ポリ-*p*-ヒドロキシスチレン: 2.0 g
ジ-*t*-ブトキシカルボニルビスフェノールA: 0.4 g
ビス-*O*-(*p*-トルエンシルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム:

0.1 g
1.2 ml

※ドロキシドで現像したところ、0.3 μ mのラインアンドスペースの解像度を得た。また、露光後、ウェハを実験室中で3時間放置し、その後ベークを行ったところ、良好なパターンが得られた。

【0036】〔実施例2〕以下の組成からなるポジ型レジスト溶液を調製した。

2. 0 g

0.4 g

0.1 g

1 2 m 1

☆ロキシドで現像したところ、0.3 μ mのラインアンドスペースの解像度を得た。また、露光後、ウェハを実験室中で3時間放置し、その後ベークを行ったところ、良好なパターンが得られた。

【0037】【実施例3】以下の組成からなるポジ型レジスト溶液を調製した。

2. 0 g

0.1 g

1 2 m 1

☆ムヒドロキシドで現像したところ、0.3 μ mのラインアンドスペースの解像度を得た。また、露光後、ウェハーを実験室中で3時間放置し、その後ベークを行ったところ、良好なパターンが得られた。

【0038】【比較例1】以下の組成からなるポジ型レジスト溶液を調製した。

2. 0 g

0.4 g

0.1 g

 $12m1$

い、レジスト膜の膜厚を測定したところ、 $0.95\mu\text{m}$ であった。このウェハを 248nm の波長の光を光源

に持つ開口数 0.5 のステッパで 20 mJ/cm^2 の露光量においてラインアンドスペース像を露光し、90℃でベーク、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像したところ、0.3 μm のラインアンドスペースの解像度を得た。また、露光後、ウェハを*

30% テトラヒドロピラニル基保護ポリ-p-ヒドロキシスチレン: 2.0 g

ジ-1-ブトキシカルボニルビスフェノール A: 0.4 g

O-(p-トルエンスルホニル)-N-ヒドロキシ-4,6-ジメチルピリドン 0.1 g

: 12 ml

メトキシプロパノール:

このレジスト溶液をウェハ表面に滴下し、スピンコーターで製膜した後、100℃で2分間プリベークを行い、レジスト膜の膜厚を測定したところ、0.95 μm であった。このウェハを248 nmの波長の光を光源に持つ開口数 0.5 のステッパで 20 mJ/cm^2 の露光量においてラインアンドスペース像を露光し、90℃でベーク、2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像したが、パターンは得られなかった。

*実験室中で3時間放置し、その後ベークを行ったところ、表面融溶解層の出現によりパターンは得られなかった。

【0039】【比較例2】以下の組成からなるポジ型レジスト溶液を調製した。

2.0 g

0.4 g

0.1 g

12 ml

ベーク温度を140℃として現像を行うとパターンが得られた。しかし、未露光部の膜厚を測定したところ、0.70 μm であり、未露光部の溶解が観測された。

【0040】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、短波長の放射線に高感度で、熱安定性が高く、しかも環境から侵入するアルカリ性化合物によって影響を受け難いので、高精度のパターンを安定に形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大萱 資子
神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1
号 信越化学工業株式会社 コーポレー
トリサーチセンター内

(56)参考文献

特開 平4-134347 (JP, A)
特開 平4-362647 (JP, A)
特開 平5-265214 (JP, A)
特開 平6-67433 (JP, A)
特開 平5-113667 (JP, A)
特開 平5-19478 (JP, A)
特開 平6-92909 (JP, A)
特開 平5-155942 (JP, A)
特開 平4-328552 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 6, DB名)

G03F 7/004

G03F 7/039